

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013058194 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 2000-230062/ 200020

XRFX Acc No: N00-173269

**Thin film solar battery manufacturing method, involves performing electrolysis of photovoltaic cell so that selective etching of transparent electrode layer of part short circuited with substrate is performed**

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2000049370	A	20000218	JP 98216728	A	1998073	200020 B

Priority Applications (No Type Date): JP 98216728 A 19980731

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2000049370	A	10	H01L-031/04	

Abstract (Basic): JP 2000049370 A

NOVELTY - The photovoltaic cell which is a laminated structure of reflex layer, semiconductor layer and transparent electrode layer (104), is placed in electrolytic solution (108) having a conductivity of 30-100 ms/cm. Voltage is applied between cell and counter electrode (106) so that selective etching of transparent electrode layer of the part short circuited with substrate (101) in performed.

USE - For manufacturing thin film solar battery.

ADVANTAGE - Eliminates problems such as shunt, defective exterior of photovoltaic cell. Hence photovoltaic cell with favorable characteristics is obtained.

DESCRIPTION OF DRAWING - The figure shows the model diagram of electrolysis processing apparatus. (101) Substrate; (104) Transparent electrode layer; (106) Counter electrode; (108) Electrolytic solution.

Dwg.1/8

Title Terms: THIN; FILM; SOLAR; BATTERY; MANUFACTURE; METHOD; PERFORMANCE; ELECTROLYTIC; PHOTOVOLTAIC; CELL; SO; SELECT; ETCH; TRANSPARENT; ELECTRODE; LAYER; PART; SHORT; CIRCUIT; SUBSTRATE; PERFORMANCE

Derwent Class: U12

International Patent Class (Main): H01L-031/04

File Segment: EPI

Manual Codes (EPI/S-X): U12-A02A



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-49370

(P2000-49370A)

(43) 公開日 平成12年2月18日 (2000.2.18)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 L 31/04

識別記号

F I

H 0 1 L 31/04

テマコード\* (参考)

M 5 F 0 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平10-216728

(22) 出願日

平成10年7月31日 (1998.7.31)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 下田 寛嗣

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72) 発明者 金井 正博

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

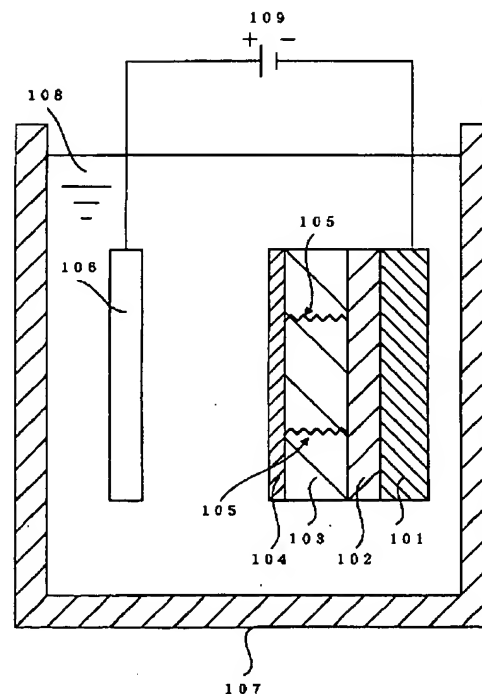
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光起電力素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 透明電極層のシート抵抗が低い場合においても、光起電力素子のシャントや外観不良等の課題を解決することにより、良好な特性及び高い歩留りを有する光起電力素子の製造方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも導電性基板101上に裏面反射層102、半導体層103、及び前記半導体層101上にシート抵抗100Ω/□以下の透明電極層104を順次積層する光起電力素子の製造方法において、透明電極層104堆積後、光起電力素子を電気伝導度30~100mS/cmの電解質溶液108内で電解処理することにより短絡電流通路の少なくとも一部を選択的に除去する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも導電性基板上に裏面反射層、半導体層、及びシート抵抗 $100\Omega/\square$ 以下の透明電極層を順次積層する光起電力素子の製造方法において、透明電極層堆積後、光起電力素子を電気伝導度 $30\sim 100\text{mS}/\text{cm}$ の電解質溶液内で電解処理することにより短絡電流通路の少なくとも一部を選択的に除去することを特徴とする光起電力素子の製造方法。

【請求項2】 電解処理が、電解質溶液内で光起電力素子の開放電圧以上の正電圧を1秒以下のパルス幅で複数回印加し、基板と短絡している部分の透明電極層を選択的にエッチング溶解させることを特徴とする請求項1に記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項3】 電解処理後、光起電力素子进行水洗、乾燥することを特徴とする請求項1または2に記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項4】 電解質溶液が、 $0.85\leq \text{pH}\leq 3.0$ である硫酸と水酸化カリウムの混合水溶液であることを特徴とする請求項1～3に記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項5】 電解質溶液が、溶質の溶媒に対する割合が $10\sim 30\text{wt}\%$ である硫酸アルミニウム水溶液であることを特徴とする請求項1～3に記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項6】 電解質溶液の液温が、 $20^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項1～5に記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項7】 光起電力素子が薄膜太陽電池であることを特徴とする請求項1～6に記載の光起電力素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光起電力素子、特に薄膜太陽電池の製造方法に関するものであり、良好な特性及び歩留りの高い光起電力素子の構成、特に太陽電池の構成に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、太陽電池による太陽光発電の実用化に向けて様々な研究開発が行われている。太陽電池を電力需要を賄うものとして確立させるためには、使用する太陽電池の光電変換効率が十分に高く、信頼性に優れたものであり、且つ大量生産が可能であることが要求される。

【0003】アモルファスシリコン太陽電池は、結晶系Si等を用いて作成される太陽電池と比較して、低コストで生産可能で量産性に富んでいることなどから注目されている。その理由は原料ガスとしてシラン等の容易に入手できるガスを使用し、これをグロー放電分解して、金属シートや樹脂シート等の比較的安価な帯状基板上に半導体膜等の堆積膜の形成が可能なのである。

【0004】ところで、太陽電池を一般家庭の電力供給用として用いる場合には約3kWの出力が必要となり、光電変換効率10%の太陽電池を用いた場合には $30\text{m}^2$ の面積となり、大面積の太陽電池が必要とされる。しかしながら、太陽電池の製造工程上、大面積にわたって欠陥の全く無い太陽電池を作製することは非常に困難である。例えば、多結晶では粒界部分に低抵抗な部分が生じてしまったり、アモルファスシリコンの様な薄膜太陽電池においては、半導体層の成膜時にダスト等の影響によりピンホールや欠陥が生じ、シャントの原因となり、光電変換効率や歩留りを著しく低下させることが知られている。

【0005】更にピンホールや欠陥ができる原因とその影響を詳しく述べると、例えばステンレス基板上に堆積したアモルファスシリコン太陽電池の場合では、基板表面は完全に平滑な面とは言えず傷や打痕が存在することや、入射光を有効利用する目的で基板上に凹凸構造を持つ裏面反射層を設けたりするため、n、p層のように数 $100\text{\AA}$ の厚みの薄膜の半導体層がこのような表面を完全にカバーし難いことや、成膜時のごみ等によりピンホールが生じることなどが挙げられる。

【0006】太陽電池の下部電極と上部電極との間にある半導体層が、ピンホール等により失われていて下部電極と上部電極が直接接触したり、半導体層が完全に失われていないまでも低抵抗なシャントとなっている場合には、光によって発生した電流が上部電極を平行に流れてシャント部の低抵抗部分に流れ込むことになり電流を損失することになる。このような電流損失があると太陽電池の開放電圧は低下する。

【0007】アモルファスシリコン太陽電池においては一般的に半導体層自体のシート抵抗は高いため半導体全面にわたる透明な上部電極を必要とし、通常は可視光に対する透明性と電気伝導度性に優れた特性を持つ $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、ITO( $\text{In}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$ )膜等の透明電極層を設ける。このため微少な欠陥に流れ込む電流はかなり大きなものとなる。更に、欠陥の位置が透明電極層上に設けたグリッド電極から離れている場合は、欠陥部分に流れ込む時の抵抗が大きいため電流損失は比較的小さいが、逆に欠陥部分がグリッド電極の下にある場合は欠陥により損失する電流はより大きなものとなる。

【0008】一方、ピンホール状の欠陥による欠陥部分では、半導体層で発生した電荷が欠陥部分にリークするばかりでなく、水分が存在すると水分との相互作用によりイオン性の物質が生成するので、太陽電池の使用時に使用時間の経過と共に次第に欠陥部分の電気抵抗が低下し、光電変換効率等の特性が劣化する現象が見られる。

【0009】以上の様なシャントが生じている場合にはその場所の上部電極を除去することにより電流損失を小さくすることが出来る。シャント部の上部電極を選択的に除去する方法は、米国特許第4,451,970号明

細書、米国特許第4,464,823号明細書に開示されているように、太陽電池を酸、塩、又はアルカリの電解液中に浸漬し、太陽電池にバイアスをかけることによりシャント部分をエッチングして除去する方法がある。該方法においてはバイアスの印加方法や透明電極層の膜厚に応じたバイアスの印加時間に関する記述等が示されているが、透明電極層のシート抵抗に応じたシャント部の上部電極を選択的に除去する方法は開示されていない。

【0010】太陽電池の特性において半導体層上に堆積される透明電極層のシート抵抗は低い方が良いとされる。透明電極層のシート抵抗を低くすることにより太陽電池としてのシリーズ抵抗を下げる事が出来、太陽電池の電流-電圧曲線において曲線因子を向上させる事が出来る。更には、透明電極層のシート抵抗を下げれば集電効率は向上し、グリッド電極をワイヤー付線により形成する場合、グリッドの本数を減らすことが出来、ワイヤーの影による光の損失（シャドローロス）を低減することが可能となる。

【0011】しかしながら、透明電極層のシート抵抗が低くなると、上述した米国特許第4,451,970号明細書、米国特許第4,464,823号明細書に開示されているような電解液中における電気化学反応によってシャント部の透明電極層を除去しようとする、太陽電池にバイアスを印加した際、選択性が悪くなりシャント部だけでなくシャントしていない部分の透明電極層にも電流が流れやすくなり、シャント部の透明電極層を膜厚分除去する間にシャントしていない部分の透明電極層も徐々にエッチングされていき、太陽電池の特性及び外観を著しく低下させるという問題が生じてくる。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述した問題を改善して、透明電極層のシート抵抗が低い場合においても、光起電力素子のシャントや外観不良等の課題を解決することにより、良好な特性及び高い歩留りを有する光起電力素子、特に薄膜太陽電池の製造方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の光起電力素子の製造方法は、少なくとも導電性基板上に裏面反射層、半導体層、及びシート抵抗 $100\Omega/\square$ 以下の透明電極層を順次積層する光起電力素子の製造方法において、透明電極層堆積後、光起電力素子を電気伝導度 $30\sim100\text{mS}/\text{cm}$ の電解質溶液内で電解処理することにより短絡電流通路の少なくとも一部を選択的に除去することを特徴とする。

【0014】本発明においては、電解処理が、電解質溶液内で光起電力素子の開放電圧以上の正電圧を1秒以下のパルス幅で複数回印加し、基板と短絡している部分の透明電極層を選択的にエッチング溶解させることが好ま

しい。

【0015】また、電解処理後、光起電力素子を水洗、乾燥することが好ましい。

【0016】また、電解質溶液は、 $0.85\leq\text{pH}\leq 3.0$ である硫酸と水酸化カリウムの混合水溶液、或いは溶質の溶媒に対する割合が $10\sim30\text{wt}\%$ である硫酸アルミニウム水溶液であることが好ましい。また、電解質溶液の液温は、 $20^\circ\text{C}\sim80^\circ\text{C}$ であることが好ましい。

【0017】また、光起電力素子が薄膜太陽電池であることが好ましい。

【0018】

【作用】本発明では、少なくとも導電性基板上に裏面反射層、半導体層、及びシート抵抗 $100\Omega/\square$ 以下と低抵抗の透明電極層を順次積層する光起電力素子の製造方法において、透明電極層堆積後、光起電力素子を電気伝導度 $30\sim100\text{mS}/\text{cm}$ と高い電気伝導度を有する言い換えれば液抵抗の低い電解質溶液内で電解処理、例えば電解質溶液内で光起電力素子の開放電圧以上の正電圧を1秒以下のパルス幅で複数回印加し、透明電極層表面における電気化学反応を活性化させ、出来る限り短い電解処理時間で短絡電流通路部の透明電極層を選択的にエッチング溶解させることにより、透明電極層のシート抵抗が低いことに起因する短絡していない部分の透明電極層が同時に徐々にエッチングされる割合を抑制することが出来る。その結果、良好な特性、外観及び高い歩留りを有する光起電力素子、特に薄膜太陽電池を提供することが可能となる。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を詳細に説明する。

【0020】図1は、本発明を実施するための電解処理装置の一例を示す図である。図1において101はステンレス等からなる導電性の基板、102は裏面反射層、103は半導体層、104は透明電極層、105は短絡電流通路、106は対向電極、107は電解処理槽、108は電解質溶液、109は電圧印加のための電源を表す。

【0021】本発明では、基板101上に裏面反射層102、半導体層103、透明電極層104が順次積層された光起電力素子を、電解質溶液108中に入れ、基板101側を負極、対向電極106側を正極として電解処理することにより、半導体層103に内在する短絡電流通路105を選択的に除去する。その後、素子を取り出し水洗を十分行った後、温風オープン等で好ましくは $100\sim150^\circ\text{C}$ の温度で30分以上乾燥を行い短絡電流通路105に入り込んだ水分を除去する。

【0022】本発明によれば、図2に示すように、半導体層103内に潜在的に欠陥部分（シャント部分）が存在し、基板101と透明電極層104で短絡電流通路1

05を形成している場合、電解質溶液108内で電解処理することにより、効果的に短絡電流通路105が検出され、基板101と導通している透明電極層104を短い処理時間内で選択的に除去できる。その後、光起電力素子を十分に水洗、乾燥することにより短絡電流通路105内に残留した水分を完全に除去でき、短絡電流通路105のみが除去された光起電力素子が得られる。

【0023】本発明に係る電解処理としては、特に限定されないが、光起電力素子の開放電圧以上の正電圧を1秒以下のパルス幅で複数回印加し、基板101と短絡している部分の透明電極層104を選択的にエッチング溶解させ除去するものが挙げられる。正電圧は、好適に0.5～8Vであり、より好ましくは2.5～6V、更には3.5～5Vが最も好ましい。また、1回の電圧印加時間（パルス幅）は1秒以下が好ましく、より好ましくは100～50ms、更には50～10msが最も好ましい。電圧印加回数は、好適に2～500回であり、より好ましくは10～200回、更には30～100回が最も好ましい。

【0024】電解質溶液108の電気伝導度は、基板101と対向電極106間に存在する液抵抗を下げる意味で30～100mS/cmが好ましく、より好ましくは50～80mS/cm、更には60～70mS/cmが最も好ましい。

【0025】電解質溶液108としては、特に限定されないが、水溶液中で金属の析出が起きない塩、ルイス酸、ルイス塩基等の電解質溶液が好ましく、具体的には $0.85 \leq \text{pH} \leq 3.0$ にpH調整された硫酸と水酸化カリウムの混合水溶液、溶質の溶媒に対する割合が10～30wt%に調整された硫酸アルミニウム水溶液等の水溶液が挙げられる。

【0026】電解質溶液108の液温は、20～80℃が好ましく、電解処理装置を複雑にしない意味では常温の20～30℃が最も好ましい。

【0027】尚、上記の電解処理条件（電解質溶液の電気伝導度、印加電圧値、電圧印加時間、電圧印加回数）は、電解処理後の前記薄膜太陽電池の外観及び前記薄膜太陽電池に200luxの低照度の蛍光灯の光を照射した時の低照度開放電圧（低照度Voc）の測定値より、本発明範囲内で適宜決定すれば良い。

【0028】一方、アモルファスシリコン太陽電池等の光起電力素子に用いられる透明電極層104としては、可視光に対する透明性と電気伝導度性に優れた特性を持つ $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、ITO（ $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ ）膜等が使用される。

【0029】透明電極層104のシート抵抗としては、光起電力素子としてのシリーズ抵抗を下げ、光起電力素子の電流-電圧曲線において曲線因子を向上させる為、更には集電効率を向上させてグリッド電極の本数を減らし、グリッドの影によるシャドウロスを低減させる為に

100Ω/□以下が好ましく、20～40Ω/□がより好ましい。

【0030】また、これらの透明電極層104の成膜方法としてはスパッタリング法、真空抵抗加熱蒸着法、エレクトロンビーム蒸着法、スプレー法等を用いることが出来、所望に応じて適宜選択される。

【0031】

【実施例】以下、薄膜太陽電池の製造方法について説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0032】（実施例1）図3～図5に示すシングル型太陽電池を製造した。図3は本発明により製造されたシングル型太陽電池の断面図、図4はその上面図であり、図5は透明電極層上のエッチングパターンを示す上面図である。図3～図5において、201は基板、202は裏面反射層、203は透明導電層、204はアモルファスシリコン（以下a-siと記載）からなるRFn型の半導体層、205はa-SiからなるRFi型の半導体層、206はa-SiGeからなるMWi型の半導体層、207はa-SiからなるRFi型の半導体層、208は $\mu\text{c-Si}$ からなるRFP型の半導体層、209は透明電極層、210はエッチングパターンニングライン、211はグリッド電極である。

【0033】以下では、形成の手順に従って説明する。

【0034】（1）十分に脱脂、洗浄した50mm×50mm角のステンレスの基板201上にバッチ式スパッタリング法により裏面反射層202、透明導電層203を成膜した。裏面反射層202は金属層であり材料としてはAl、Ag、Pt、Au、Ni、Ti、Cr、Cu等の金属単体及び合金が用いられるが、ここでは反射率の比較的高いAlを使用した。透明導電層203は透明導電性酸化物層であり材料としては $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、ITO等が用いられるが、ここでは $\text{ZnO}$ を使用した。また、これらの表面は光の乱反射を起こさせるためにテクスチャー構造とした。なお、膜厚はそれぞれ0.2μm、1.2μmとした。

【0035】（2）透明導電層203上にバッチ式プラズマCVD装置を用いて、半導体層204～208を成膜した。a-si半導体層の成膜法としてはRFプラズマCVD法（RFPCVD法）、マイクロ波プラズマCVD法（MWPCVD法）、ECR法、熱CVD法等を所望に応じて用いる。半導体層204はa-SiからなるRFn型層、半導体層205はa-SiからなるRFi型層、半導体層206はa-SiGeからなるMWi型層、半導体層207はa-SiからなるRFi型層、半導体層208は $\mu\text{c-Si}$ からなるRFP型層である。なお、半導体層206のMWi型層の膜厚は800Åとした。

【0036】（3）半導体層208上にバッチ式真空抵抗加熱蒸着法を用いて、透明電極層209であるITO

膜を成膜した。なお、膜厚は750Åとし、この時のITOのシート抵抗は80Ω/□であった。以上でa-SiGeシングルセルの作成を終えた。

【0037】(4) 前記セルの透明電極層209上に、塩化第二鉄( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )を加熱溶解したエッチング性溶液に粒子径5μmのアクリル樹脂の微粒子体及びグリセリンを混練して作製したエッチングペーストをスクリーン印刷機で線幅1mmのラインで、40mm×40mm角のパターンで印刷した。なお、線厚は30μmとした。その後、IRオーブンで温度170℃で5分間加熱処理した後、セルをIRオーブンから取り出し冷却後、セルを純水でペーストを剥離し、温風オーブンで150℃の温度で30分間乾燥を行い、40mm×40mm角のエッチングパターンニングライン210を形成した。

【0038】(5) 透明電極層209上にエッチングパターンニングライン210を形成したセルを65℃に保温された硫酸アルミニウム30wt%水溶液の電解質溶液槽に入れ、セルの基板201側を負極、対向電極側を正極とし、電極間距離40mmの下、正電圧2.5Vを印加時間50msとしパルス的に50回印加し電解処理を行った。なお、硫酸アルミニウム30wt%水溶液の電気導度は70.0mS/cm(65℃)とし、また対向電極面積は基板面積(50mm×50mm)と同様とした。その後、前記セルを電解質溶液槽内から取り出し、純水でセル表面の電解質溶液を十分に洗い流した後、温風オーブンで150℃の温度で30分乾燥を行った。

【0039】上記(1)～(5)の工程により、透明電極層209上にエッチングパターンを形成したセルのエッチングパターンニングライン210エリア内に対して、照度200luxの蛍光灯の光を照射した時の低照度開放電圧(低照度Voc)の測定及び外観目視検査を行った。さらに、低照度Voc測定後、集電用のグリッド電極211を銀ペーストのスクリーン印刷法で形成し、AM1.5の太陽光スペクトルで100mW/cm<sup>2</sup>の光量の疑似太陽光源を用いて太陽電池特性を測定し、光電変換効率を求めた。

【0040】その結果、低照度Vocにおいては0.35V、外観目視検査においては欠陥部分の電解処理マークは見られるが、透明電極層209の全体的な膜厚の減少は殆ど見られず、外観は良好であった。また、光電変換効率においては8.4%が得られ、その時の開放電圧は0.65Vであり、本発明の電解処理を行ったシングル型太陽電池は良好な特性であった。

【0041】(実施例2) 太陽電池の半導体層の構成をトリプル型とした点及び電解処理条件が異なる点以外は実施例1と同様にして太陽電池を製造した。

【0042】図6は、本例で製造したトリプル型太陽電池の構成を示した模式的断面図である。図6では、ステ

ンレスの基板301上に裏面反射層302としてAlを、透明導電層303としてZnOを堆積した後、a-SiからなるRFn型の半導体層304、a-SiからなるRFi型の半導体層305、a-SiGeからなるMWi型の半導体層306、a-SiからなるRFi型の半導体層307、μc-SiからなるRFP型の半導体層308(以上ボトム層)、a-SiからなるRFn型の半導体層309、a-SiからなるRFi型の半導体層310、a-SiGeからなるMWi型の半導体層311、a-SiからなるRFi型の半導体層312、μc-SiからなるRFP型の半導体層313(以上ミドル層)、a-SiからなるRFn型の半導体層314、a-SiからなるRFi型の半導体層315、μc-SiからなるRFP型の半導体層316(以上トップ層)が順次積層されている。すなわち、半導体層304～316はa-Si/a-SiGe/a-SiGeからなるトリプルセルとした。なお、半導体層306の膜厚は900Å、半導体層311の膜厚は850Å、半導体層315の膜厚は950Åとした。

【0043】その後、半導体層316上にシート抵抗80Ω/□を有する透明電極層317であるITO膜を成膜した。その後、実施例1と同様のエッチング処理によるエッチングパターンニングライン318の形成を行った。

【0044】次に、透明電極層317上にエッチングパターンを形成したトリプルセルを65℃に保温された硫酸アルミニウム30wt%水溶液の電解質溶液槽に入れ、セルの基板301側を負極、対向電極側を正極とし、電極間距離40mmの下、正電圧4.2Vを印加時間50msとしパルス的に40回印加し電解処理を行った。なお、硫酸アルミニウム30wt%水溶液の電気導度は70.0mS/cm(65℃)とし、また対向電極面積は基板面積(50mm×50mm)と同様とした。

【0045】その後、前記セルを電解質溶液槽内から取り出し、純水でセル表面の電解質溶液を十分に洗い流した後、温風オーブンで150℃の温度で30分乾燥を行った。更に、集電用のグリッド電極319を銀ペーストのスクリーン印刷法で形成した。

【0046】実施例1と同様の低照度Vocの測定、外観目視検査及び光電変換効率の測定を行った。

【0047】その結果、低照度Vocにおいては1.15V、外観目視検査においては、電解処理前後で殆ど外観の変化はなく、外観は良好であり、光電変換効率においては11.8%が得られ、その時の開放電圧は2.15Vであり、本発明の電解処理を行ったトリプル型太陽電池は良好な特性であった。

【0048】(実施例3) ロール・ツー・ロール型プラズマCVD法を用いて作成したアモルファスシリコン太陽電池セル上に図7に示すエッチングパターンを形成し

た。なお、ここでは大面積化された太陽電池の特性分布を詳細に把握するために図7に示すような細分化されたエッチングパターンを形成した。以下では、形成の手順に従って説明する。

【0049】(1) オークタイト及び純水で十分に脱脂、洗浄したステンレス帯状基板(幅355.6mm、長さ1000mm)301をロール・ツー・ロール型DCマグネトロンスパッタ装置に入れ、裏面反射層302としてAlを0.2 $\mu$ m堆積し、その後、透明導電層303としてZnOを1.2 $\mu$ m堆積した。

【0050】(2) 基板を取り出し、複数の半導体層をそれぞれ堆積する放電箱を備えた堆積室がガスゲートにより接続されたロール・ツー・ロール型プラズマCVD装置に入れ、透明導電層303上にa-SiからなるRFn型の半導体層304、a-SiからなるRFi型の半導体層305、a-SiGeからなるMWi型の半導体層306、a-SiからなるRFi型層の半導体307、 $\mu$ c-SiからなるRFP型の半導体層308(以上ボトム層)、a-SiからなるRFn型の半導体層309、a-SiからなるRFi型の半導体層310、a-SiGeからなるMWi型の半導体層311、a-SiからなるRFi型の半導体層312、 $\mu$ c-SiからなるRFP型の半導体層313(以上ミドル層)、a-SiからなるRFn型の半導体層314、a-SiからなるRFi型の半導体層315、 $\mu$ c-SiからなるRFP型の半導体層316(以上トップ層)を順次積層し、a-Si/a-SiGe/a-SiGeトリプルセルを形成した。なお、半導体層306の膜厚は900Å、半導体層311の膜厚は850Å、半導体層315の膜厚は950Åとした。

【0051】(3) 基板を取り出し、ロール・ツー・ロール型DCマグネトロンスパッタ装置に入れ、半導体層316上にシート抵抗20 $\Omega$ /□を有するITO膜を750Å堆積し透明電極層317を形成した。以上で、a-Si/a-SiGe/a-SiGeトリプル型太陽電池セルの作成を終えた。

【0052】(4) ステンレス帯状基板上に作成したa-Si/a-SiGe/a-SiGeトリプル型太陽電池セルを355.6mm×120mm(幅355.6mmはそのままで基板搬送方向に120mm)のサイズに切断した。以下、前記サイズの太陽電池セルをスラブと呼ぶことにする。

【0053】(5) 前記スラブをpHが1.2に調整された常温(25℃)の硫酸と水酸化カリウムの混合水溶液(硫酸2.0%、水酸化カリウム0.7%、純水97.3%)の電解質溶液槽に入れ、セル基板側を負極、対向電極側を正極とし、電極間距離40mmの下、正電圧4.5Vを印加時間25msとしパルス的に80回印加し電解処理を行った。なお、硫酸と水酸化カリウムの混合水溶液の電気伝導度は、70.0mS/cm(25

℃)とし、また対向電極面積は基板面積(355.6mm×120mm)と同様とした。その後、前記スラブを電解質溶液槽内から取り出し、純水でセル表面の電解質溶液を十分に洗い流した後、温風オーブンで150℃の温度で30分乾燥を行った。

【0054】(6) 実施例1に記載のエッチングペーストと同様のペーストを用いて、スクリーン印刷機でスラブの透明電極層317上に線幅1mmのラインで、図7に示したエッチングパターンで前記ペーストを印刷した。なお、線厚は30 $\mu$ mとした。その後、IRオーブンで温度170℃で5分間加熱処理した。加熱処理後、スラブをIRオーブンから取り出し冷却後、スラブを純水で洗浄しペーストを除去した。その後、スラブを温風オーブンで150℃の温度で30分乾燥を行い、図7に示したエッチングパターン314が得られた。

【0055】上記(1)～(5)の工程により、透明電極層上にエッチングパターンを形成したスラブの各エッチングラインエリア(18mm×43mmの長方形が36個)内における照度200luxの蛍光灯の光を照射した時の低照度開放電圧(低照度Voc)の測定及び外観目視検査のを行った。

【0056】さらに、低照度Voc測定後、図8に示すように各エッチングラインエリア318内に集電用のグリッド電極319を銀ペーストのスクリーン印刷法で形成し、AM1.5の太陽光スペクトルで100mW/cm<sup>2</sup>の光量の疑似太陽光源を用いて太陽電池特性を測定し、光電変換効率及び歩留り(36個のエッチングエリアに対してそれぞれシャントしているかどうかの判定)を求めた。

【0057】その結果、36個のエッチングエリア内における低照度Vocの平均値は1.10V、外観目視検査においてはスラブの端面付近に電解処理マークは見られるが、透明電極層の全体的な膜厚の減少は殆ど見られず外観は良好であった。また、光電変換効率の平均値は11.3%、その時の開放電圧の平均値は2.12Vであり、歩留りは100%が得られ、本発明の電解処理を行った大面積のトリプル型太陽電池は良好な特性であった。

【0058】(比較例1) 電解処理に用いる電解質溶液に電気伝導度が15mS/cmになるように調製した硫酸と水酸化カリウムの混合水溶液を用い、低照度Vocが回復するまで電解処理を行った以外は実施例3と同様にして太陽電池を作成し、実施例3と同様の低照度Vocの測定、外観目視検査、光電変換効率、その時の開放電圧及び歩留りの測定を行い、その結果を表1に併記した。なお、この時の電解処理条件は、印加電圧を5.5V、1回の印加時間(パルス幅)を25msとし、低照度Vocが回復するまでの印加回数は300回程度であった。

【0059】結果は、電解処理時間が長い為に透明電極

層の膜厚が全体的に減少し、外観は不良であり、低照度Vocも十分には回復しなかった。

【0060】(比較例2) 電解処理に用いる電解質溶液に電気伝導度が180mS/cmになるように調製した硫酸と水酸化カリウムの混合水溶液を用い、低照度Vocが回復するまで電解処理を行った以外は実施例3と同様にして太陽電池を作成し、実施例3と同様の低照度Vocの測定、外観目視検査、光電変換効率、その時の開放電圧及び歩留りの測定を行い、その結果を表1に併記した。なお、この時の電解質溶液のpHは0.7であり、電解処理条件は、印加電圧を3.5V、1回の印加時間(パルス幅)を25mSとし、低照度Vocが回復するまでの印加回数は50回程度であった。

【0061】結果は、電解質溶液の酸性度が高すぎる為にスラブ端面近傍からの侵食が見られ、外観は不良であ

った。

【0062】(比較例3) 透明電極層としてシート抵抗300Ω/□を有するITO膜を形成した以外は実施例3と同様にして太陽電池を作成し、実施例3と同様の低照度Vocの測定、外観目視検査、光電変換効率、その時の開放電圧及び歩留りの測定を行い、その結果を表1に併記した。

【0063】結果は、透明電極層のシート抵抗が高い為に電解処理は十分行われており欠陥部(シャント部)のみがリペアされているが、シート抵抗が高い分、実施例3と比較して太陽電池としてのシリーズ抵抗が高くなり光電変換効率が低下していた。

【0064】

【表1】

	外観	低照度Voc (V)	光電変換効率 (%)	開放電圧 (V)	歩留り (%)
実施例3	良好	1.10	11.3	2.12	100
比較例1	不良(透明電極層の膜厚減少)	0.75	10.2	1.98	75
比較例2	不良(スラブ端面近傍から侵食有り)	0.98	10.6	2.03	100
比較例3	良好	1.10	10.5	2.05	100

【0065】表1からもわかるように本発明の電解処理法を用いて作成した太陽電池は、外観不良のない良好な特性及び歩留りの高い太陽電池であることがわかる。

【0066】

【発明の効果】以上説明のように、本発明によれば、透明電極層のシート抵抗が低いことに起因する、短絡していない部分の透明電極層が同時に徐々にエッチングされる割合を抑制することが出来、その結果、シャントや外観不良の課題を克服した良好な特性及び歩留りの高い太陽電池を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施するための電解処理装置の一例を示す図である。

【図2】本発明の電解処理工程の一例を示す概略図である。

【図3】実施例1により製造されたシングル型太陽電池の断面図である。

【図4】図3における透明電極層上のエッチングパターンを示す上面図である。

【図5】図3の上面図である。

【図6】実施例2により製造されたトリプル型太陽電池の断面図である。

【図7】実施例3における透明電極層上のエッチングパターンを示す上面図である。

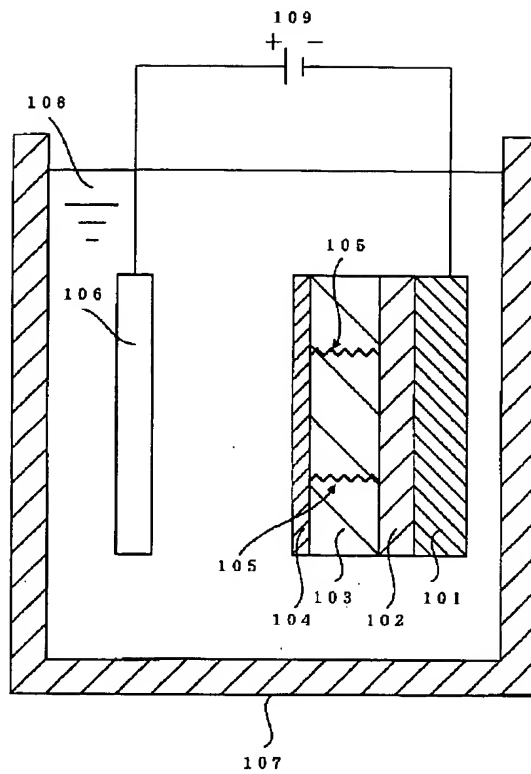
【図8】実施例3により製造されたトリプル型太陽電池

の上面図である。

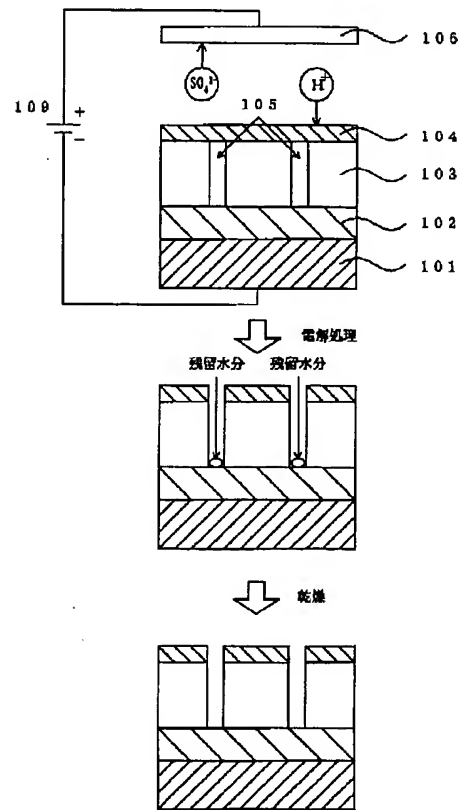
【符号の説明】

- 101 基板
- 102 裏面反射層
- 103 半導体層
- 104 透明電極層
- 105 短絡電流通路
- 106 対向電極
- 107 電解処理槽
- 108 電解質溶液
- 109 電源
- 201 基板
- 202 裏面反射層
- 203 透明導電層
- 204～208 半導体層
- 209 透明電極層
- 210 エッチングライン
- 211 グリッド電極
- 301 ステンレス帯状基板
- 302 裏面反射層
- 303 透明導電層
- 304～316 半導体層
- 317 透明電極層
- 318 エッチングパターンニングライン
- 319 グリッド電極

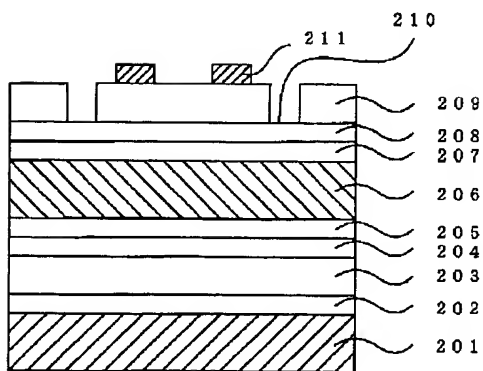
【図1】



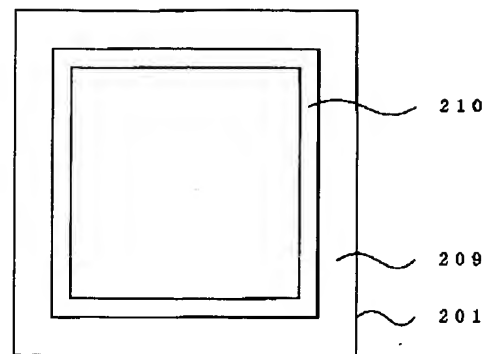
【図2】



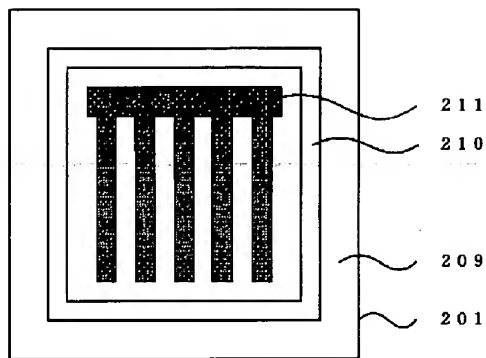
【図3】



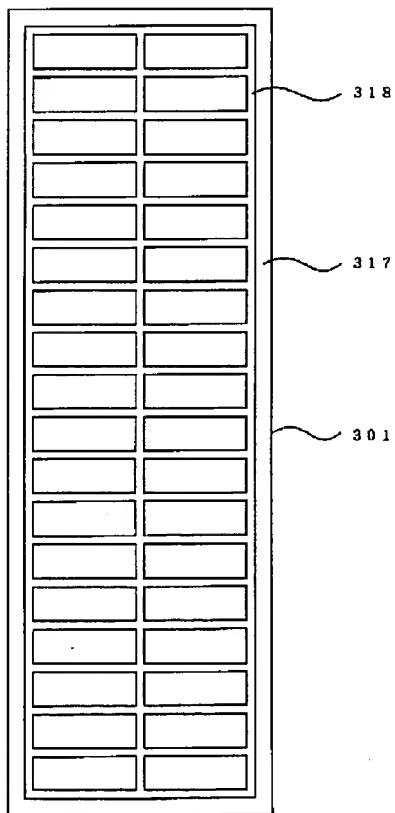
【図4】



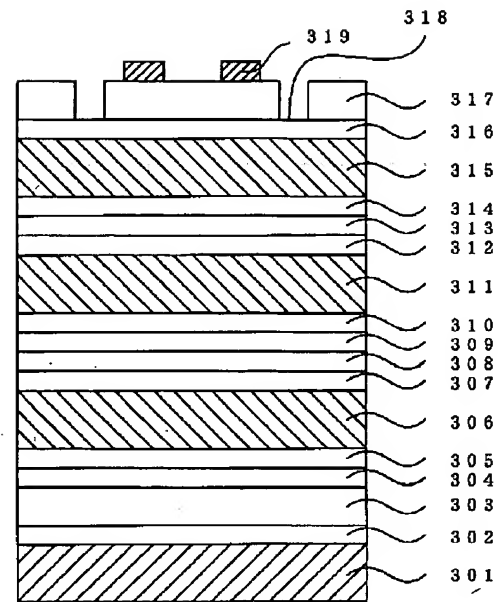
【図5】



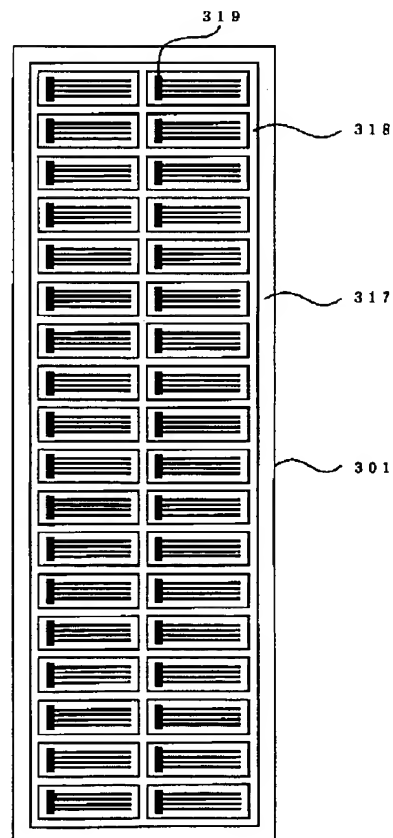
【図7】



【図6】



【図8】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F051 AA04 AA05 BA17 CA16 CA22  
CB21 CB29 DA04 DA17 EA09  
EA13 FA02 FA15 FA16 FA30  
GA02 GA06